

多分岐ポリマー系ナノハイブリッド材料の開発と応用

横澤 勉* 池原 飛之*
山田 保治** 花畑 誠** 工藤 宏人***

Development and Application of Nano Hybrid Materials from Hyperbranched Polymers

Tsutomu YOKOZAWA* Takayuki IKEHARA*
Yasuharu YAMADA** Makoto HANABATA** Hiroto KUDO***

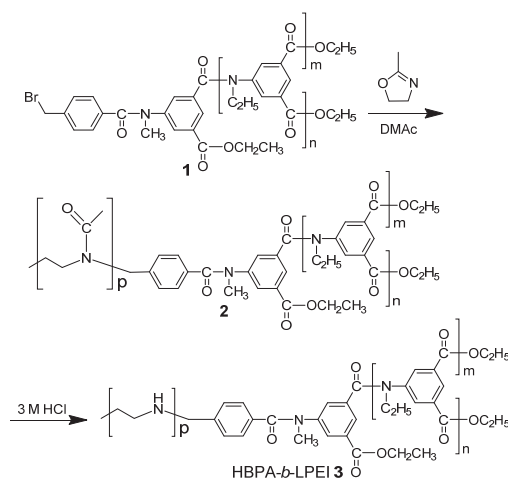
1. プロジェクト研究の概要

有機成分と無機成分をナノレベルで複合化した有機-無機ナノハイブリッド材料の研究は様々な分野で注目されている。これまでにポリ(3-(トリエトキシシリル)プロピルメタクリレート)とポリ(2-ビニルピリジン)(P2VP)とのブロック共重合体のゾル-ゲル反応を塩酸存在下で行うと、ブロック共重合体の組成比によって形状の異なるシリカが得られている¹⁾。一方、金らは直鎖状ポリエチレンイミン (LPEI) の結晶表面がテトラアルコキシシランからのシリカ化の触媒となることに注目し、同一分子量の LPEI から結晶条件を変えることによって得られる様々な構造の LPEI 結晶を転写して形状の異なるシリカを得ている^{2,3)}。また、開始剤存在下で 5-(*N*-アルキルアミノ)イソフタル酸ジエステル AB₂ モノマーの連鎖縮合重合を行うと、分子量と分子量分布および末端構造の制御されたハイパーブランチポリアミド (HBPA) が得られることも報告している⁴⁾。そのため、HBPA と LPEI とのブロック共重合体 (HBPA-*b*-LPEI) が合成できれば、疎水性の高高い HBPA 部分が存在するため、水中と有機溶媒中でそれぞれ親水性の LPEI のホモポリマーの場合とは異なる自己組織体が形成され、形状の異なるシリカが得られると考えた。この複合シリカは

HBPA が多数の空孔を持つことから分子の吸着や透過の制御が可能で高性能分離材料として応用が期待される。今回、HBPA-*b*-LPEI の合成と自己組織化体のシリカへの形状転写を検討したので報告する。

2. 結果と考察

まず臭化ベンジル部位を有する HBPA **1** (15 量体) を開始剤として用いた 2-メチル-2-オキサゾリンの開環重合を仕込み比 ([2-メチル-2-オキサゾリン]₀/[**1**]₀) 200 で行い、ブロック共重合体 **2** を得た (Scheme 1)。続いて、**2** に 3 M 塩酸を作用させて、HBPA-*b*-LPEI **3** を得た。



Scheme 1

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**客員教授 工学研究所

Guest Professor, Research Institute for Engineering

***准教授 関西大学工学部

Assistant Professor, Faculty of Engineering, Kansai University

次に, **3** または LPEI をそれぞれ水中で自己組織化した後にテトラメトキシシランを作用させてシリカ化した (Figure 1). その結果, **3** と LPEI いずれもファイバー状の自己組織体が見られ (Figure 1A,B), それらをシリカ化すると, **3** の場合は球状が転写されずに小さな球が多数集まったシリカが観察されたのに対し (Figure 1C), LPEI の場合は球状が転写されて真っ直ぐなファイバー状のシリカが多く観測された (Figure 1D).

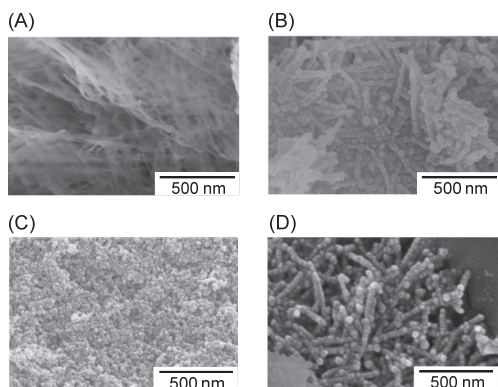


Figure 1. SEM images of (A) **3**, (B) LPEI₂₀₀, (C) **3**@silica, and (D) LPEI₂₀₀@silica in H₂O.

次に, **3** または LPEI をそれぞれ DMF 中で自己組織化した後にテトラメトキシシランを作用させてシリカ化した (Figure 2). その結果, **3** の場合はファイバー状の自己組織体が見られ (Figure 2A), シリカ化すると形状が転写されて曲がったファイバー状のシリカが多く観測された (Figure 2D). 一方, LPEI の場合はシート状の自己組織体が見られ (Figure 2B), シリカ化すると形状が転写されずにまっすぐなファイバー状のシリカが多く観測された (Figure 2E). また, ホモポリマー同士 (LPEI とフォーカルポイントにヒドロキシル基を有する HBPA) を DMF 中で混ぜて自己組織化すると, シート状の自己組織体が見られ (Figure 2C), シリカ化すると形状が転写されずに大きな球状のシリカが多く観察された (Figure 2F). 以上, **3** の自己組織体をシリカ化すると LPEI や, LPEI と HBPA の混合物の場合とはシリカの形状が異なること, および溶媒を変えることによってシリカの形状を変えられることを明らかにした.

3. 結論

LPEI と HBPA のブロック共重合体の自己組織体の構造を転写したシリカを合成することに成功した. 今後は, ブロック共重合体の2つのセグメントの分子量を変えた場合の自己組織体, およびシリカの構造について検討するとともに, 高性能分離材料としての応用をめざす.

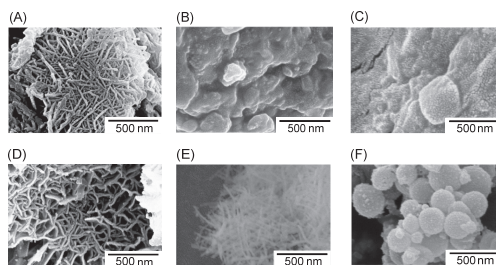


Figure 2. SEM images of (A) **3**, (B) LPEI₂₀₀, (C) mixture of LPEI₂₀₀ and HO-HBPA, (D) **3**@silica, (E) LPEI₂₀₀@silica, and (F) mixture of LPEI₂₀₀ and HO-HBPA@silica in DMF.

参考文献

- 1) K. Zhang, L. Gao, Y. Chen, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1800-1807.
- 2) R.-H. Jin, J.-J. Yuan, *Chem. Commun.* **2005**, 1399-1401.
- 3) R.-H. Jin, J.-J. Yuan, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 2160-2170.
- 4) Y. Ohta, S. Fujii, A. Yokoyama, T. Furuyama, M. Uchiyama, T. Yokozawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5942-5945.